

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 903 208 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.03.1999 Bulletin 1999/12

(51) Int Cl.⁶: B27N 1/00

(21) Numéro de dépôt: 98402324.2

(22) Date de dépôt: 22.09.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 22.09.1997 FR 9712032

(71) Demandeur: Valbopan - Fibras de Madeira S.A.
1700 Lisboa (PT)

(72) Inventeur: Coutinho, Aires
2500 Caldas sa Rainha (PT)

(74) Mandataire: Thibon-Littaye, Annick et al
Cabinet THIBON-LITTAYE
11 rue de l'Etang,
BP 19
78164 Marly-le-Roi Cédex (FR)

(54) **Composition et procédé de fabrication de matériaux composites à base de fibres de bois et matériaux obtenus**

(57) L'invention concerne la fabrication d'un produit de remplacement du bois, se présentant en plaques à découper et constitué par un matériau composite de résine organique de la famille des aminoplastes et de fibres de bois, dans la gamme des densités moyennes. Pour permettre la coloration du matériau dans la masse dans des teintes variées, et notamment dans des tons

pastel, l'invention a principalement pour objet un procédé qui consiste à provoquer le durcissement par polymérisation à chaud sous pression mécanique, d'une composition comportant de 0,1 à 3 % en poids du poids de matières sèches de la composition totale, d'un agent colorant organique et à soumettre cette composition une étape préalable de séchage à chaud en atmosphère oxydante.

EP 0 903 208 A1

Description

[0001] La présente invention concerne la fabrication d'un produit de remplacement du bois, du type de ceux qui sont constitués par un matériau composite de résine organique et de fibres de bois, dans la gamme des densités moyennes. Il s'agit de matériaux qui se présentent sous la forme de plaques à découper et que l'on appelle dans le métier un "medium density fiber-board", ou "MDF", à partir de l'expression anglo-saxonne.

[0002] Les fibres de bois présentent des atouts indéniables pour la fabrication de matériaux composites à partir de compositions dans lesquelles elles se trouvent en mélange avec des résines organiques durcissant par polymérisation. Elles assurent une bien meilleure cohésion que des charges en poudre. Elles ont en outre l'avantage d'être largement disponibles à bon marché à partir des résidus des scieries et des usines de fabrication d'articles de menuiserie en bois véritable.

[0003] Par contre, et d'une manière générale, la fabrication des composites MDF, spécialement dans le cas d'une fabrication industrielle, implique des compositions et conditions qui sont différentes de celles que l'on applique pour des produits légers ou pour des matériaux très denses dans lesquels les fibres de bois ne constituent guère qu'une charge parmi d'autres.

[0004] Les fibres de bois s'y utilisent en général calcinées et en combinaison avec des résines organiques de la famille des aminoplastes, telles plus spécialement les résines de mélamine-formol et/ou urée-formol, en des proportions telles que lorsque la composition de base est étalée en un feutre puis durcie, ce qui se fait à chaud sous pression mécanique, à une température suffisante pour provoquer la polymérisation du liant de résine(s), elle conduit à des plaques de matériau MDF utilisables, en mieux, en remplacement des plaques de bois ou de bois reconstitué plus classiques.

[0005] Les matériaux actuels de type MDF se fabriquent donc couramment en plaques à découper. Mais on ne se sait pas leur donner un aspect 2 qui évite d'avoir à leur appliquer un revêtement, alors qu'il le faudrait pour répondre aux attentes du marché. En particulier, ils sont naturellement d'une couleur terne, variable dans les bruns, qui leur vient du bois d'origine, et qui, dans la grande majorité des applications, n'est pas appréciée par la clientèle. En outre, cette couleur n'est ni franche, ni uniforme, ni reproductible, et elle n'est même pas stable dans le temps. Par suite, on est conduit à doubler les plaques de MDF d'une couche de revêtement correctement colorée en vue de leur commercialisation, et si tel n'est pas le cas, il faut à tout le moins, préconiser l'application d'une peinture recouvrant leur surface chez l'utilisateur.

[0006] Pourtant, les composites de ce type trouvent de nombreuses applications dans l'industrie, où ils sont destinés généralement à remplacer le bois dans ses applications courantes, notamment pour la fabrication de

meubles et autres objets d'équipement de locaux et de décoration, mais aussi pour la confection de boîtes, panneaux et articles divers. Il s'ensuit qu'ils doivent être tout aussi faciles que le bois naturel à découper, trouver, coller, visser, raboter, abraser, polir, etc. Par contre, même si l'on peut chercher, par rapport au bois naturel, à faire mieux dans certaines propriétés telles que la résistance aux agents chimiques, la résistance au choc ou à la rayure, la résistance au feu, etc., ils présentent encore l'inconvénient majeur de mal accepter la peinture superficielle ultérieure pour des consommations raisonnables.

[0007] A l'origine de l'invention, on a effectivement constaté qu'il se présentait des difficultés pour obtenir des coloris divers dans la masse de ces matériaux, et surtout que les connaissances en la matière ne permettent jamais d'obtenir des teintes claires de qualité pastel.

[0008] Pour permettre la coloration du matériau dans la masse au cours de sa fabrication, l'invention se base sur la sélection d'agents colorants particuliers en combinaison avec la composition de la matière à durcir et les conditions de sa mise en oeuvre.

[0009] Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un produit de remplacement du bois, se présentant en plaques à découper et constitué par un matériau composite de résine organique de la famille des aminoplastes et de fibres de bois, dans la gamme des densités moyennes, qui se caractérise en ce que, pour assurer la coloration du matériau dans sa masse dans des teintes variées, et notamment dans des tons pastel, il consiste à provoquer le durcissement, par polymérisation à chaud sous pression mécanique, d'une composition comportant un agent colorant organique en plus de la résine organique et des fibres de bois, cette composition étant soumise au préalable à une étape de séchage à chaud en atmosphère oxydante.

[0010] Les colorants peuvent être avantageusement de type cationique. Toutefois il est préférable de les choisir parmi les colorants catalogués basiques ou ceux catalogués directs, avec en plus une préférence pour ces derniers bien qu'ils ne soient pas de type cationique.

[0011] La classification des colorants à laquelle on se réfère ici est, comme il est usuel, celle de la désignation internationale SDC établie par la société "Society of Dyers and Colorists".

[0012] L'agent colorant, éventuellement lui-même constitué par un mélange de plusieurs composés chimiques compatibles, est présent dans la composition dans une proportion efficace à la fois pour faire disparaître la teinte venant des fibres de bois qu'il aurait en son absence et pour conférer sa propre teinte au matériau durci final. D'une manière générale, cette proportion est avantageusement comprise dans la gamme de 0,1 à 3 % en poids du poids de matières sèches de la composition totale, et de préférence entre 0,1 et 1 %.

[0013] Les agents colorants utiles suivant l'invention existent sur le marché. Ils y sont proposés pour des ap-

plications tout différentes, à savoir la teinture des fibres textiles dans les tissus naturels ou synthétiques.

[0014] C'est ainsi que l'on peut avantageusement utiliser suivant l'invention les colorants vendus sous la marque Astrazon de la société DyStar pour les colorants basiques, et que, notamment pour des matériaux devant supporter une exposition au soleil, on leur préfère les colorants directs vendus par la même société sous la marque Sirius.

[0015] Bien entendu, l'invention porte non seulement sur le procédé, mais aussi sur la composition correspondante et sur les matériaux en plaques obtenus.

[0016] Par ses différentes caractéristiques, telles qu'elles sont définies et décrites ci-dessus et ci-après et telles qu'elles peuvent être avantageusement appliquées industriellement, l'invention permet notamment :

- d'assurer une bonne diffusion du colorant tout au sein de la masse de matériau ainsi que sa fixation définitive sur les fibres de bois, et donc une permanence durable et homogène de la coloration ;
- de faciliter la mise en oeuvre du produit obtenu, en supprimant éventuellement tout besoin de peinture ultérieure pour peu que l'objet confectionné se contente des coloris des plaques que son fabricant a achetées ;
- de faciliter la mise en forme et le traitement des compositions jusqu'à l'obtention des plaques durcies ;
- de conduire de manière sûre et reproductible à des teintes stables dans les coloris désirés, grâce en particulier au fait que la composition supporte sans difficulté les conditions de traitement choisies suivant l'invention, malgré les hautes températures auxquelles elle est exposée et malgré les variations sensibles du pH qu'elle doit subir.

[0017] L'invention sera maintenant plus complètement décrite, dans le cadre de ses caractéristiques préférées, à l'aide d'un mode de mise en oeuvre particulier du procédé et d'exemples de la composition objet de l'invention. Dans ces exemples, les quantités et proportions seront chiffrées en poids et en pourcentage du poids de matières sèches, sauf indication contraire.

[0018] Bien entendu, cette description n'entend pas être limitative, et l'homme de l'art saura y apporter de nombreuses variantes et adaptations à partir des connaissances à sa portée, se situant notamment dans le domaine des matières plastiques et des matériaux composites de bois.

[0019] Suivant l'invention les fibres de bois sont incorporées dans la composition à durcir sous la forme d'une pulpe dite thermo-mécanique, résultant de la dessiccation de déchets de bois broyés.

[0020] En général, des déchets de bois trop gros sont ramenés à l'état de sciure ou copeaux puis tamisés ou autrement triés pour ne conserver que ceux dont les dimensions sont de l'ordre de 5 à 40 mm. Ensuite, après

un nettoyage éventuel en soi classique, ils sont passés en étuve pour un traitement d'humidification et de ramollissement par la vapeur d'eau qui s'effectue à une température de l'ordre de 150 à 170 °C. Ils en sont éjectés à travers un broyeur à disques rotatifs qui les déchiquette en fibres dont la longueur n'excède pas 1 à 2 mm en moyenne.

[0021] C'est alors que ces fibres sont additionnées de la résine organique et d'un colorant organique approprié à la teinte désirée. L'ensemble est soigneusement malaxé. La composition obtenue est ensuite transférée par transport pneumatique à une étape de séchage, qui s'effectue en cyclone en milieu d'air chaud, donc en atmosphère oxydante, et à une température de l'ordre de 120 à 140 °C, jusqu'à atteindre un degré de siccité ne dépassant pas 12 % d'humidité.

[0022] La composition chimique du bois, s'agissant ici d'une espèce tendre (essence *Pinus Pinaster* par exemple), est la suivante, en poids :

		Moyenne
Cellulose	43 - 47 %	45 %
Hémicellulose	25 - 35 %	30 %
Lignine	16 - 24 %	20 %
Matières volatiles	2 - 8 %	5 %

[0023] Suivant l'invention, la sciure de fibres de bois est en intime mélange dans la composition avec la résine additionnée de l'agent colorant dès l'étape de séchage préalable à l'étape de durcissement proprement dite. La résine est comme il est classique une résine appartenant à la famille des résines aminoplastes, et apte à durcir par polycondensation de la résine sur elle-même et éventuellement par réaction également avec d'autres constituants ajoutés dans la composition.

[0024] Comme résine on utilise ici une résine d'urée-formol ou une résine de mélamine-urée-formol. En général, il n'est pas nécessaire qu'elle soit modifiée par un autre polymère. Par contre, on préférera souvent les copolymères d'urée-formol et de mélamine formol.

[0025] A titre d'exemple, la résine comprend 75 % d'urée et 25 % de mélamine, en combinaison avec du formaldéhyde dans les proportions stoechiométriques.

[0026] Dans le mélange, en plus du ou des agents colorants organiques choisis conformément à l'invention, on peut incorporer des additifs divers, tels que ceux que l'on connaît pour conférer au produit final des propriétés spécifiques de résistance au feu ("flame retardants" en anglais) ou de résistance à l'humidité, ou pour favoriser la résistance aux agents atmosphériques dans les applications en extérieur des plaques finalement obtenues.

[0027] On obtient ainsi une pâte que l'on dépose en épaisseur régulière sur une bande en tamis qui passe sur des pompes à vide, de manière à compacter la pâte retenue sur le tamis pour former un feutre. L'opération

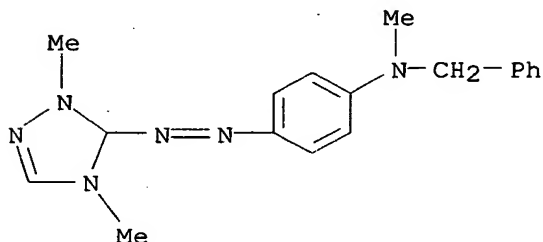
=> d 139 ide

L39 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS
 RN 132821-57-9 REGISTRY
 CN Astrazon Dark Blue 2RN (9CI) (CA INDEX NAME)
 MF Unspecified
 CI MAN
 SR CA
 LC STN Files: CA, CAPLUS

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***
 1 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)
 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)

=> d 140 ide

L40 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS
 RN 12221-69-1 REGISTRY
 CN 1H-1,2,4-Triazolium, 1,4-dimethyl-5-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-, bromide (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER NAMES:
 CN Anilan Red GRL
 CN Astrazon Red FBL
 CN Astrazon Red FBLN
 CN Basic Red 113
 CN Basic Red 46
 CN C.I. 110825
 CN C.I. Basic Red 113
 CN C.I. Basic Red 46
 CN Diacryl Red GRL-N
 CN Estrol Red N-GSL
 CN Kayacryl Red GRL
 CN Kayacryl Red GRL-ED
 CN Maxilon Red GRL
 CN Sandocryl Red B-RLE
 CN Synacril Red G
 DR 105595-89-9, 115682-08-1, 68893-91-4
 MF C18 H21 N6 . Br
 LC STN Files: BIOBUSINESS, BIOSIS, CA, CANCERLIT, CAPLUS, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, CSChem, MEDLINE, TOXCENTER, TOXLIT, USPATFULL
 CRN (47358-03-2)



*** FRAGMENT DIAGRAM IS INCOMPLETE ***
 60 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)
 7 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
 60 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)

conduit à un feutre compact où les fibres de bois sont réparties de manière homogène et où déjà la cohésion est assurée entre elles et la résine additionnée de colorant.

[0028] Dans la composition ainsi mise en forme, le taux d'humidité n'est plus que de l'ordre de 8 à 10 %. Il s'est abaissé par exemple de 12 % en sortie de l'étape de séchage à 9 % après le séchage complémentaire à température ambiante qu'implique l'étape de compactage. On peut observer d'autre part que la composition présente un caractère légèrement acide, contrairement à la pâte de départ. Lors du malaxage, le pH est compris entre 8,5 et 10, et en fin de séchage, il est voisin de 5.

[0029] Le feutre ainsi obtenu en une bande continue est découpé en plaques individuelles avant d'être soumis à une cuisson qui assure son durcissement par polymérisation.

[0030] Cette cuisson s'opère à chaud et sous pression, chaque plaque étant comprimée entre deux plateaux d'une presse mécanique qui la chauffent simultanément à une température de l'ordre de 170 °C, plus généralement comprise entre 160 °C et 180 °C. La pression est de l'ordre de 290 bars, et plus généralement comprise entre 30 et 10 kg/cm².

[0031] Les plaques finalement obtenues, colorées dans la masse, sont prêtes à être commercialisées après une rectification des bords. En exemples, leurs compositions chimiques sont constituées, en proportions pondérales de matières sèches, de:

		En moyenne
Fibres de bois	80 - 90 %	83 %
Résine organique	8 - 12 %	10 %
Huile de paraffine	1 - 2 %	1.5 %
Colorant organique	0.1 - 1 %	0.5 %

[0032] Les agents colorants incorporés dans ces compositions suivant l'invention, à une dose comprise entre 0,1 et 1 % en poids du poids total de la composition en matières sèches (suivant l'intensité de coloration désirée dans la masse de la plaque finale), sont tous des colorants organiques qui appartiennent seulement à deux catégories de la classification SDC, à savoir celle des composés dits basiques, ou celle des agents colorants dits directs.

[0033] Dans ce cadre rentrent par exemple les agents colorants ci-après :

- Astrazon 2RN pour obtenir une teinte gris anthracite,
- Astrazon FBL pour obtenir une teinte bleu ciel,
- Sirius Royal Blue S pour obtenir une teinte bleu vif.

[0034] En utilisant d'autres colorants des mêmes gammes en même temps que des additifs connus appropriés, on obtient :

- des plaques spéciales par leur résistance à l'humidité, aux quelles on confère la couleur verte,
- des plaques colorées en gris en association avec un additif favorisant la résistance aux agents atmosphériques, en vue des applications en extérieur,
- des plaques colorées en rouge en association avec un additif assurant une bonne résistance au feu.

[0035] Différents essais ont été effectués pour étudier les mécanismes réactionnels qui peuvent entrer en jeu pendant le déroulement du procédé de séchage et durcissement et déterminer comment peuvent s'expliquer les résultats surprenants obtenus par l'invention.

[0036] A ce sujet, il est à souligner que les colorants préconisés suivant l'invention ont été développés pour servir en teinture de fibres textiles, principalement des fibres de coton, lesquelles sont dépourvues de lignine et exclusivement constituées de cellulose. Il était donc imprévisible que les agents colorants de cette famille puissent être efficaces pour la coloration des matériaux composites à base de fibres de bois, et ce au point d'imposer la teinte du colorant en faisant disparaître la couleur naturelle venant des fibres de bois qu'aurait le matériau en leur absence.

[0037] En premier lieu, il apparaît que les colorants voient leur pouvoir colorant préservé tout au long du traitement de la composition, alors même que les conditions de sa mise en oeuvre lui font subir des variations de pH importantes et des températures élevées, que ce soit pendant l'étape de séchage ou pendant l'étape de durcissement thermo-mécanique proprement dite.

[0038] D'autre part, il semble que l'on doive globalement admettre que pour l'essentiel, les réactions chimiques qui touchent les fibres de bois pour y fixer le colorant amené par la résine organique impliquent la cellulose.

[0039] Or effectivement, il se trouve qu'au cours du traitement, les matières volatiles du bois s'évaporent en majeure partie dans la vapeur dégagée lors du séchage à chaud. Il en est de même partiellement pour l'hémicellulose et la lignine, dans la mesure de leur solubilité dans l'eau.

[0040] Les résultats obtenus en appliquant l'invention font également penser que pendant le processus de traitement, la cellulose du bois subit une réaction d'oxydation à l'air lors de l'étape de séchage, à la suite de laquelle elle réagit avec les agents colorants organiques par des fonctions aldéhyde, cétone, ou carboxyle, ce que ne pouvait prévoir l'homme de l'art.

[0041] En outre, étant donné que la cellulose contenue dans les fibres de bois est sous forme de microfibrilles, ou fibrilles, présentant des régions amorphes et d'autres cristallines, l'addition de vapeur d'eau au cours du traitement entraîne une augmentation des régions amorphes.

[0042] Les composés organiques constituant des colorants dits basiques ont bien moins tendance que les

colorants directs à réagir avec les fibres de cellulose, mais ils ont l'intérêt de présenter une forte affinité électrophile, d'où leur capacité à former des ponts hydrogène les liant par des forces de Van des Walls aux régions amorphes des fibrilles.

[0043] De la sorte, l'invention a l'avantage de permettre la fabrication de plaques de bois à découper qui présentent dans la masse, des teintes variables à volonté, et notamment dans les tons pastel, ce que l'on ne pouvait pas concevoir à partir des connaissances techniques antérieures sans faire oeuvre inventive.

Revendications

1. Composition à durcissement par polymérisation à chaud sous pression mécanique, pour la fabrication d'un matériau de remplacement du bois se présentant en plaques à découper, caractérisée en ce qu'elle est essentiellement constituée d'une résine organique de la famille des aminoplastes et de fibres de bois et en ce qu'elle comporte un agent colorant organique choisi parmi les colorants basiques et les colorants directs, en une proportion efficace pour réagir avec la cellulose des fibres de bois et assurer la coloration du matériau dans la masse en faisant disparaître la couleur naturelle venant des fibres de bois.
2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit colorant est choisi parmi les colorants directs selon la classification SDC.
3. Procédé de fabrication d'un produit de remplacement du bois, se présentant en plaques à découper, caractérisé en ce que l'on provoque le durcissement par polymérisation à chaud sous pression mécanique d'une composition essentiellement constituée d'une résine organique de la famille des aminoplastes et de fibres de bois, en ce que l'on incorpore dans ladite composition un agent colorant organique choisi parmi les colorants basiques ou directs, en une proportion efficace pour réagir avec la cellulose des fibres de bois et assurer la coloration du matériau dans la masse en faisant disparaître la couleur naturelle venant des fibres de bois, et en ce qu'il comporte, préalablement à l'étape de durcissement à chaud sous pression mécanique, une étape de séchage de la composition effectuée à chaud en atmosphère oxydante.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la proportion dudit agent colorant dans ladite composition est comprise entre 0,1 et 3 % en poids du poids de la quantité totale de matières sèches dans ladite composition.
5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la proportion dudit agent colorant dans ladite composition est comprise entre 0,1 et 1 % en poids du poids de la quantité totale de matières sèches dans ladite composition.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que ledit colorant est choisi pour conférer au matériau final une coloration dans la masse dans des tons pastel.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que ladite étape de séchage s'effectue à une température comprise entre 120 et 140 °C.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que ladite étape de durcissement thermo-mécanique s'effectue à une température comprise entre 160 et 180 °C.
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la composition obtenue par ladite étape de séchage est compactée sous forme d'une plaque continue sur un tamis par aspiration d'air à travers elle avant d'être soumise à l'étape de durcissement thermo-mécanique proprement dite.
10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que ladite composition comporte, en pourcentage pondéral par rapport au poids total de matières sèches, de 80 à 90 % de fibres de bois et de 8 à 12 % de résine de mélamine-formol et/ou urée-formol.
11. Composition suivant la revendication 1 ou 2 pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisée en ce qu'elle comporte, en pourcentage pondéral par rapport au poids total de matières sèches, de 80 à 90 % de fibres de bois, de 8 à 12 % de résine de mélamine-formol et/ou urée-formol en tant que résine organique de la famille des aminoplastes, et de 0,1 à 3 % dudit agent colorant organique choisi parmi les colorants basiques et les colorants directs.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2324

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	US 4 877 413 A (SIRE JEAN-MARIE ET AL) 31 octobre 1989 * abrégé *	1-11	B27N1/00
A	GB 1 327 301 A (ICI LTD) 22 août 1973		
A	US 5 525 124 A (LANDRE JEAN-FRANCOIS ET AL) 11 juin 1996		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B27N
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 décembre 1998	Examineur Soederberg, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : autre plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	

EPO FORM 1503 (3.12.94) (P44/0201)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2324

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-12-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4877413 A	31-10-1989	BR 8701633 A	05-01-1988
		EP 0242324 A	21-10-1987
		JP 62238886 A	19-10-1987
		PT 84633 B	30-11-1989
GB 1327301 A	22-08-1973	NL 7102679 A	06-09-1971
US 5525124 A	11-06-1996	AU 677575 B	01-05-1997
		BR 9306026 A	18-11-1997
		CA 2129750 A	07-09-1993
		DE 69307301 D	20-02-1997
		DE 69307301 T	15-05-1997
		DK 629249 T	27-01-1997
		WO 9318224 A	16-09-1993
		EP 0629249 A	21-12-1994
		ES 2098727 T	01-05-1997
		JP 7504949 T	01-06-1995

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82